Über ortho-Nitro-Aldehyde der Anthrachinonreihe

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Edwin Brunner
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1925

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548825_0161

Über ortho-Nitro-Aldehyde der Anthrachinonreihe

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Edwin Brunner
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1925

Herrn *Edwin Brunner* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 19. Februar 1925 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 19. Februar 1925 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. In der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. In der Universitätsbibliothek Basel;
3. In der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. P. Ruggli und Dr. H. Rupe.

Basel, den 19. Februar 1925.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

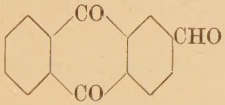
Prof. Dr. *Aug. Hagenbach*
Dekan.

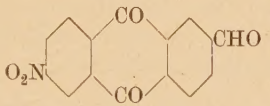
DEM ANDENKEN MEINER LIEBEN MUTTER
MEINEM LIEBEN VATER
GEWIDMET

Über ortho-Nitroaldehyde der Anthrachinonreihe.

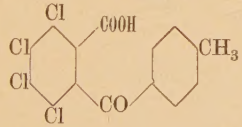
In der vorliegenden Mitteilung soll die Synthese zweier ortho-Nitroaldehyde der Anthrachinonreihe beschrieben werden, deren Darstellung uns zum Zwecke eines Vergleichs mit dem o-Nitrobenzaldehyd von Interesse schien. Es wäre denkbar, dass sich solche Nitroaldehyde in Anlehnung an die *Baeyer*'sche Synthese in symmetrische 1,2-Indigoide der Anthrachinonreihe überführen liessen. Letztere Körperklasse war zu Beginn der vorliegenden Untersuchung noch nicht bekannt[1]), obwohl mehrere Literaturstellen[2]) auf Ansätze zu ihrer Synthese hinweisen; inzwischen ist das Problem für die 2,3-Stellung des Anthrachinons von der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel[3]) auf anderem Wege gelöst worden.

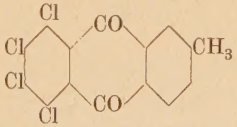
Nitriert man den bekannten Anthrachinon-2-aldehyd (Formel I), so erhält man nach *A. Eckert*[4]) 6-Nitro-anthrachinon-2-aldehyd (Formel II), also Nitrierung im andern Kern. Das gleiche Produkt erhielt dieser Autor beim Nitrieren von Anthrachinonyl-acrylsäure, dem Analogon der Zimtsäure.

I 

II 

Es lag nun der Gedanke nahe, diese Abwanderung der Nitrogruppe zu verhindern, indem man den einen Benzolkern vollständig substituierte. Es wurde daher das 2-Methyl-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon (Formel IV) als Ausgangsmaterial gewählt. Letztere Verbindung wird erhalten, indem man Tetrachlor-phtalsäure-anhydrid mit Toluol unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid zu p-Toluyl-tetrachlor-o-benzoësäure (Formel III) kondensiert und das erhaltene Produkt durch Abspaltung von Wasser zum Ring schliesst.

III 

IV 

Diese Reaktion ist vor kurzem in dem französischen Patent Nr. 520542 der Höchster Farbwerke vorm. *Meister, Lucius* und *Brüning*[5])

[1]) Von unsymmetrischen Anthrachinon-haltigen Indigoiden sind mehrere bekannt.

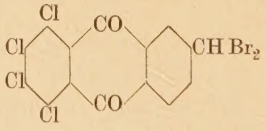
[2]) Vergl. den Nekrolog auf *R. Bohn* von *E. Noelting*, Helv. **5**, 568 (1922); *C. Willgerodt* und *F. Maffezzoli*, J. pr. [2] **82**, 205 (1910); *A. Eckert*, M. **35**, 289 (1914). Es finden sich noch weitere Arbeiten, in welchen das Ziel der Untersuchung nicht angegeben wurde.

[3]) Schweizer Patente 103217, 103647 bis, 103651, 103422, 103465, 103467, 103468; vergl. auch C. **1924**, II 1027. [4]) M. **35**, 289 (1914). [5]) C. **1921**, IV, 804.

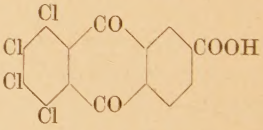
angegeben worden. Die Darstellung der substituierten Benzoyl- benzoësäure gelingt sehr glatt, doch konnte ich mangels experimenteller Angaben über die Ausführung des Ringschlusses erst nach einer grösseren Versuchsreihe mit Hilfe von schwachem Oleum bei 120° das Antrachinonderivat in einer Ausbeute von bisher 20% der Theorie erhalten. Bei milderen Bedingungen bleibt die Toluyl-tetrachlor-o-benzoësäure grösstenteils unverändert, bei höherer Temperatur oder stärkerem Oleum entstehen wasserlösliche Produkte, anscheinend Sulfosäuren. Einige Versuche mit Borsäure-Schwefelsäure oder mit Phosphorpentoxyd führten nicht zum Ziel; in letzterem Falle entstand ein phosphorhaltiges Produkt. Auch die Vakuumdestillation führte nicht zur Wasserabspaltung.

Die kürzlich publizierte Methode von *A. Bistrzycki* und *K. Krauer*[1]), die substituierten Benzoyl-benzoësäuren vor dem Ringschluss zu reduzieren, ergab für den vorliegenden Fall harzige Produkte. Auch diese Autoren weisen auf die Schwierigkeiten hin, höher substituierte Benzoyl-benzoësäuren in Anthrachinon-derivate überzuführen.

Durch längere Einwirkung von Brom auf die heisse Nitrobenzollösung des 2-Methyl-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinons (Formel IV) wurde das 2-Dibrommethyl-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon (Formel V) in goldgelben Krystallen erhalten. Bei noch stärkerer Bromierung scheint ein Tribrom-derivat zu entstehen, da in diesem Fall bei der Verseifung die 5,6,7,8-Tetrachlor-anthrachinon-2-carbonsäure (Formel VI) erhalten wurde. Durch Verseifung des Dibromderivates (Formel V)

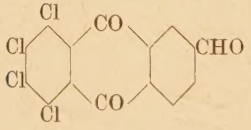


V

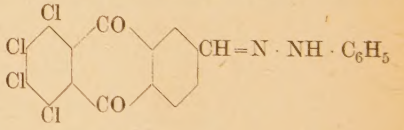


VI

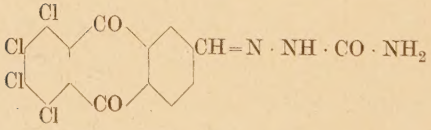
mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht der 5,6,7,8-Tetrachloranthrachinon-2-aldehyd (Formel VII), der durch Überführung in ein Phenylhydrazon (Formel VIII), Semicarbazon (Formel IX), Oxim (Formel X) und ein Diacetat (Formel XI) näher charakterisiert wurde.



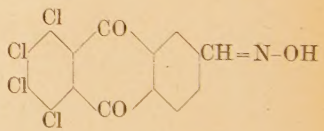
VII



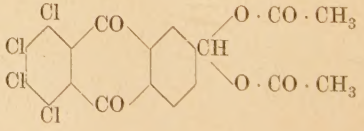
VIII



IX



X



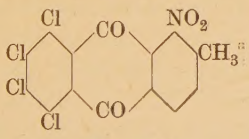
XI

[1]) Helv. **6**, 750 (1923).

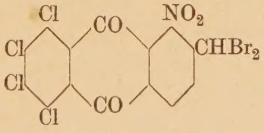
Versuche, den Aldehyd unter den verschiedensten Bedingungen direkt zu nitrieren, führten, sofern überhaupt eine Reaktion eintrat, infolge Oxydation zur entsprechenden Carbonsäure (Formel VI). Auch wäre ja nach Analogie der Nitrierung des Benzaldehydes vorwiegend die Metanitro-verbindung, also Nitrierung in 4-Stellung zu erwarten gewesen. Es wurde daher weiter versucht, den Aldehyd mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat in die entsprechende Zimtsäure überzuführen, da diese bekanntlich in der Benzolreihe in ortho- und para-Stellung nitriert wird. Doch wurde bei einem Versuche, den 5,6,7,8-Tetrachlor-anthrachinon-2-aldehyd der *Perkin*'schen Reaktion zu unterwerfen, auch bei höherer Temperatur keine „Zimtsäure", sondern das entsprechende Diacetat (Formel XI) erhalten, welches auch leicht durch Erwärmen des Aldehydes mit Essigsäure-anhydrid allein entsteht. Vielleicht verhindert gerade diese Bildung des Diacetates das Eintreten einer normalen *Perkin*'schen Reaktion. Das Diacetat wird ähnlich dem Chloral-diacetat leicht wieder in seine Komponenten gespalten und konnte daher, trotz vielen Versuchen, ebensowenig wie der freie Aldehyd nitriert werden, auch nicht in Essigsäure-anhydrid.

Es blieb daher nichts anderes übrig ,als den umgekehrten Weg einzuschlagen, das heisst *zuerst zu nitrieren und erst dann die Aldehydgruppe zu bilden.*

Ich ging daher weiterhin vom 1-Nitro-2-methyl-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon (Formel XII) aus, welches durch Nitrieren des Methyl-tetrachlor-anthrachinons (Formel IV) leicht erhalten wird und bereits in dem erwähnten Höchster Patent beschrieben ist. Obwohl in Analogie mit der nicht besonders glatt verlaufenden Seitenkettenbromierung des o-Nitrotoluols eine glatte Bromierung der mit negativen Gruppen überladenen Anthrachinonmolekel kaum erwartet wurde, gelang es recht gut, durch längeres Erhitzen mit überschüssigem Brom in Nitrobenzol (mit oder ohne Gegenwart von Phosphorpentabromid)

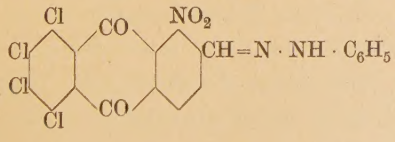


XII

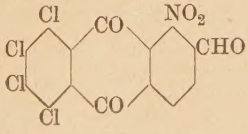


XIII

zwei Bromatome einzuführen und zum 1-Nitro-2-dibrommethyl-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon (Formel XIII) zu gelangen. Durch kurzes Erwärmen mit Phenylhydrazin in Eisessig geht dasselbe in das Phenylhydrazon des 1-Nitro-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon-2-aldehydes (Formel XIV) über, im Gegensatz zu der nicht nitrierten Dibrommethyl-verbindung (Formel V), welche diese Reaktion nicht gibt.



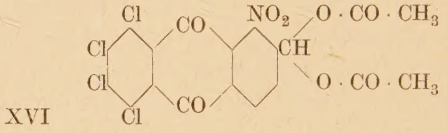
XIV



XV

Der freie o-Nitroaldehyd (Formel XV) konnte durch direkte Verseifung der Dibrommethyl-verbindung (Formel XIII) mit Schwefelsäure erhalten werden, doch wurden auf diesem Wege keine schönen Analysenpräparate erhalten. Erst nach Abschluss der weiter unten beschriebenen Versuche in der chlorfreien Reihe fanden wir eine glatte Verseifungsmethode, die darin bestand, die Dibrommethyl-verbindung (Formel XIII) mit der berechneten Menge Silberacetat in Eisessig zu kochen. Es scheint sich dabei zuerst das Diacetat zu bilden, das bei der Aufarbeitung direkt den freien 1-Nitro-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon-2-aldehyd (Formel XV) gibt.

Der o-Nitroaldehyd besteht aus gelblichen Kryställchen vom Schmelzpunkt 265—268°. Bei Einwirkung von Phenylhydrazin in Eisessig scheidet sich langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen, das Phenylhydrazon (Formel XIV) ab. Durch Kochen des Aldehydes mit Essigsäure-anhydrid wurde das Diacetat des 1-Nitro-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon-2-aldehydes (Formel XVI) erhalten.



XVI

Lässt man auf den freien o-Nitroaldehyd Aceton und Alkali einwirken, so finden scheinbar ähnliche Vorgänge statt, wie bei der *Baeyer*'schen Indigosynthese aus o-Nitrobenzaldehyd. Die anfänglich orange gefärbte, kalte Lösung des o-Nitro-aldehydes in Aceton schlug nach Zusatz von einigen Tropfen verdünntem Alkali nach grün um und verdunkelte sich nach einigem Umschütteln bis zur blauschwarzen Farbe. Nach einiger Zeit hatte sich dann ein violettschwarzes, amorphes Pulver ausgeschieden, das aber nach seinen Eigenschaften nicht der gesuchte Indigo zu sein scheint.

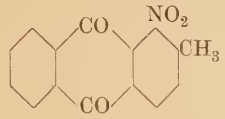
Um die Natur dieses Produktes näher aufklären zu können, müsste eine grössere Menge Material beschafft werden, deren Herstellung in der Tetrachlorreihe infolge der recht mässigen Ausbeute beim Anthrachinon-ringschluss unverhältnismässig viel Zeit beansprucht hätte. Nach den günstigen Ergebnissen, welche die Seitenketten-bromierung in der Tetrachlorreihe trotz ortho-ständiger Nitro-gruppe gezeigt hatte, war es möglich, die vorhin beschriebene Reaktionsfolge auch bei einfacheren Anthrachinon-derivaten durchzuführen, deren einer Kern nicht substituiert war.

Im folgenden sollen daher einige Reaktionen des gewöhnlichen 2-Methyl-anthrachinons beschrieben werden, die zu dem 1-Nitro-anthrachinon-2-aldehyd der halogenfreien Reihe führten.

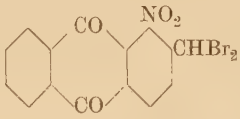
Nitriert man das 2-Methyl-anthrachinon, am besten nach der kürzlich publizierten Vorschrift von *Eder, Widmer* und *Bütler*[1]), so

[1]) Helv. **7**, 347 (1924); *Römer* und *Link*, B. **16**, 696 (1883).

erhält man sehr leicht das 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon (Formel XVII). In diese Verbindung können, ebenso wie bei der schon besprochenen in der Tetrachlorreihe, zwei Bromatome eingeführt werden, und es gelang so, das 1-Nitro-2-dibrommethyl-anthrachinon (Formel XVIII) darzustellen. Diese Reaktion ist insofern bemerkenswert, als Chlor unter ähnlichen Bedingungen bekanntlich die Nitrogruppe eliminiert[1]).

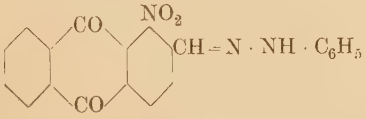


XVII



XVIII

Mit Phenylhydrazin in Eisessig geht dieses Dibromid nach kurzem Aufkochen in das Phenylhydrazon des 1-Nitro-anthrachinon-2-aldehyds über (Formel XIX).



XIX

Die Verseifung des 1-Nitro-2-dibrom-methyl-anthrachinons (Formel XVIII) zum freien o-Nitroaldehyd nach der bekannten Methode mit konzentrierter Schwefelsäure nahm hier einen unerwarteten Verlauf. Wohl trat eine kräftige Bromwasserstoffentwicklung ein, aber das entstehende Produkt war trotz der auf den Aldehyd ungefähr[2]) stimmenden Analyse sicher nicht der erwartete Nitroaldehyd.

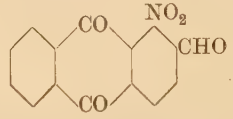
Der neue Körper bestand aus tiefroten Kryställchen. Dieselben liessen sich nicht in ein Phenylhydrazon überführen, eine Aldehydgruppe ist also nicht vorhanden. Dagegen ist der Körper in verdünntem wässrigen Alkali oder Ammoniak löslich und kann durch Ausfällen mit Säure gereinigt werden. Danach scheint es uns möglich, dass eine 1-Nitroso-2-carbonsäure vorliegt, doch konnte die Konstitution noch nicht einwandfrei erwiesen werden. Die Verbindung zeigt die Eigenschaften eines roten bis bordeauxfarbenen Wollfarbstoffs und wird in anfangs neutralen, später essigsaurem Bade gefärbt. Kocht man die Substanz mit Essigsäure-anhydrid, so entsteht ein gelbes Produkt, welches sich beim Erwärmen auf 200° unter Abspaltung von sauren Dämpfen wieder in den roten Farbstoff zurückverwandelt. Es ist demnach keine eigentliche Acetylierung, sondern eine Anlagerung von Essigsäure-anhydrid eingetreten, was durch die Analyse bestätigt wird.

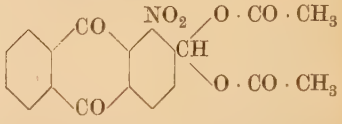
Nachdem also die Behandlung des 1-Nitro-2-dibrommethyl-anthrachinons mit Schwefelsäure nicht zu einer einfachen Verseifung geführt hatte, konnte nach einer Reihe von weiteren Versuchen eine glatte Verseifungsmethode in der Behandlung mit Silberacetat in heissem

[1]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. 128845, 252578, 254450.

[2]) C und N stimmen, H wurde 1% zu hoch gefunden.

Eisessig gefunden werden. Anstelle des erwarteten Aldehyd-diacetats erhält man hierbei gleich den freien 1-Nitro-anthrachinon-2-aldehyd (Formel XX) in völlig halogenfreier Form. Er stellt ein gelbliches Krystallpulver dar und schmilzt bei 228—230°. Mit Phenylhydrazin gibt er in der Kälte langsam, in der Wärme rascher das Phenylhydrazon (Formel XIX). Beim Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid geht der Nitroaldehyd in sein Diacetat (Formel XXI) über.

XX 

XXI 

Bei der Einwirkung von Aceton und Alkali auf den o-Nitroaldehyd finden auch hier ähnliche Erscheinungen statt, wie sie beim 1-Nitro-5, 6, 7, 8-tetrachlor-anthrachinon-2-aldehyd beschrieben wurden. Es scheidet sich ein violettschwarzes Pulver aus, das aber nach seinem Verhalten nicht als Anthrachinon-Indigo angesprochen werden kann. Wir gedenken die Kondensation unter veränderten Bedingungen weiter zu untersuchen.

Experimenteller Teil.

p-Toluyl-tetrachlor-o-benzoesäure. (Formel III.)

In einem geräumigen Dreihalskolben mit Rückfluss- und Rührvorrichtung wurden 350 gr frisch im Trockenschrank bei 260° geschmolzenes, feingepulvertes Tetrachlor-phtalsäure-anhydrid in 1,5 Liter trockenem Toluol aufgeschlämmt und allmählich mit 500 gr technischem Aluminiumchlorid versetzt. Sogleich begann eine kräftige Salzsäureentwicklung, und das Reaktionsgemisch färbte sich grün unter Selbsterwärmung auf ca. 50°. Nach einer Stunde seit Beginn wurde noch während 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die am Ende der Reaktion braungefärbte Lösung, in einer Kältemischung abgekühlt, wurde dann sorgfältig mit Eis versetzt, wobei sich eine gelbbraune, knollige Masse abschied. Nach Zusatz von ca. 20 cm³ roher Salzsäure wurde das überschüssige Toluol mit Wasserdampf abgeblasen. Das im Kolben zurückgebliebene Produkt war ein dunkelbraunes Öl, welches, in eine Schale ausgegossen, in der Kälte zu einem krystallinen Kuchen erstarrte. Die Reinigung erfolgte über das Natriumsalz, welches jedoch in Wasser ziemlich schwer löslich war. Der gepulverte Kuchen wurde in ca. 30 Liter heissem Wasser, dem 50 gr wasserfreies Natriumcarbonat beigefügt waren, aufgelöst und heiss filtriert. Beim Ansäuern des kalten Filtrates fiel die Toluyl-tetrachlor-benzoësäure in weissen Flocken aus. Filtriert und auf dem Wasserbade getrocknet, wurde sie in einer Ausbeute von 420 gr = 95% erhalten.

Zur präparativen Verarbeitung war das Produkt direkt verwendbar, andernfalls werden je 100 gr aus 400 cm³ heissem Benzol unter

Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Durch Beifügen von Calciumchlorid kann das stets vorhandene Wasser gebunden werden. Der Schmelzpunkt liegt, wie das Patent[1]) angibt, bei 172°.

2-Methyl-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon. (Formel IV.)

50 gr p-Toluyl-tetrachlor-o-benzoësäure wurden mit 450 gr 2-proz. Oleum (d = 1,830 bei 19°) behandelt, indem man sie zunächst mit einem Teil des Oleums in einer Schale zerrieb und nach Zugabe des Restes die dunkelrote Lösung in einem Kolben 30 Minuten im Ölbade auf 120° Innentemperatur (Ölbadtemperatur 130°) erwärmte. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in einer geräumigen Schale vorsichtig unter Rühren mit Eis versetzt, wobei sich das Reaktionsprodukt in gelben Klumpen abschied, die nach völligem Erkalten zerdrückt und durch ein Tuchfilter abgesaugt wurden. Waschen mit Wasser ist nicht empfehlenswert, da sich sonst alles zu einem klebrigen Klumpen zusammenballt. Man löst die Masse direkt in heissem Eisessig und filtriert durch ein Tuchfilter. Beim Erkalten scheidet sich das Methyl-tetrachlor-anthrachinon in schönen gelben Nadeln ab, die bereits fast den richtigen Schmelzpunkt 192° zeigen. Ausbeute an reiner Substanz 10 gr. Diese lässt sich sehr gut aus Essigester umkrystallisieren.

2-Dibrommethyl-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon. (Formel V.)

Der Apparat, in dem die Bromierung des Methyl-tetrachlor-anthrachinons ausgeführt wurde, bestand aus einem Jenenser Kolben von 200 cm³ Inhalt, in dessen Hals ein etwa 50 cm langes Kühlrohr eingeschliffen war. Das Brom wurde durch einen Tropftrichter zutropfen gelassen, der durch ein dünnes angeschmolzenes Glasrohr verlängert war, dass er, lose im Kühlraum hängend, bis in den Kolben reichte.

Im Kolben wurden 10 gr Methyl-tetrachlor-anthrachinon in 50 cm³ Nitrobenzol bei 150° gelöst und im Paraffinbad 9 Stunden bei 150° bis 160° Ölbadtemperatur gehalten. Innerhalb 7 bis 8 Stunden wurde eine Lösung von 4,5 cm³ Brom (= 3 Mol., anstatt der berechneten 2 Mol.) in 10 cm³ Nitrobenzol zutropfen gelassen. Eine halbe Stunde nach Beginn trat eine kräftige Bromwasserstoffentwicklung ein. Nach beendeter Reaktion wurde die Masse, die noch freies Brom enthielt, in eine Schale gegossen, worauf sich über Nacht goldgelbe Krystalle (9,0 gr) abschieden, die abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen wurden. Der Rest liess sich aus der Nitrobenzolmutterlauge mit Alkohol fällen. Gesamtausbeute: 13,2 gr Rohprodukt vom Schmelzpunkt 160—170°. 1,0 gr Rohprodukt gab, verseift und mit Phenylhydrazin umgesetzt, 0,6 gr (berechnet 0,8 gr) des unten beschriebenen Phenylhydrazons.

[1]) Farbwerke *Meister, Lucius* und *Brüning*, Französ. Patent 520542, C. **1921**, IV, 804.

Zur Analyse wurde das Dibromid zweimal aus heissem Toluol umkrystallisiert. Es zeigt den Schmelzpunkt 196—197°.

0,1593 gr Subst. gaben 0,2898 gr Halogensilber
Ber. für $C_{15}H_4O_2Cl_4Br_2$: 0,2919 gr

Die Verbindung ist löslich in heissem Benzol, Toluol, Nitrobenzol und Eisessig.

5,6,7,8-Tetrachlor-anthrachinon-2-carbonsäure. (Formel VI.)

Erwärmt man 5,7 gr Methyl-tetrachlor-anthrachinon mit 4,8 cm³ Brom (= 6 Mol., also mit einem grossen Überschuss) in der vorhin beschriebenen Weise, so entsteht ein Produkt, das bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig seinen Schmelzpunkt ständig ändert. Derselbe stieg von 194° bis 304°, offenbar entsprechend der Verseifung eines nicht isolierten Tribromides zur Carbonsäure. Das Ergebnis der Analyse entspricht einer Tetrachlor-anthrachinon-carbonsäure.

0,2044 gr Subst. gaben 0,3440 gr CO_2 und 0,0205 gr H_2O
0,1004 gr Subst. gaben 0,1478 gr AgCl
0,1030 gr Subst. gaben 0,1506 gr AgCl

$C_{15}H_4O_4Cl_4$	Ber. C 46,17	H 1,03	Cl 36,38%
	Gef. „ 45,91	„ 1,12	„ 36,42; 36,17%

Das Natriumsalz der Tetrachlor-anthrachinon-carbonsäure ist schwerlöslich in Wasser.

5,6,7,8-Tetrachlor-anthrachinon-2-aldehyd. (Formel VII.)

3,0 gr Dibrommethyl-tetrachlor-anthrachinon wurden in 100 cm³ konz. Schwefelsäure während 5 Stunden auf 120—125° unter kräftigem Rühren erwärmt, wobei nach und nach alles in Lösung ging. Während der ganzen Verseifung war eine Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar. Die abgekühlte gelbe Lösung wurde in Wasser gegossen; dabei schieden sich dicke, hellgelbe Flocken ab, die abfiltriert und noch feucht aus Eisessig umkrystallisiert wurden. Zur Analyse noch weitere dreimal umkrystallisiert. Schmelzpunkt 182—183°.

13,700 mgr Subst. gaben 24,100 mgr CO_2 und 1,480 mgr H_2O
0,1494 gr Subst. gaben 0,2274 gr AgCl

$C_{15}H_4O_3Cl_4$	Ber. C 48,15	H 1,07	Cl 37,91%
	Gef. „ 47,98	„ 1,21	„ 37,66%

Der Aldehyd stellt ein hellgelbes krystallines Pulver dar und ist löslich in Eisessig und Essigester. Er kann lange Zeit offen an der Luft liegen, ohne dabei zur Tetrachlor-anthrachinon-carbonsäure oxydiert zu werden.

Phenylhydrazon des 5,6,7,8-Tetrachlor-anthrachinon-2-aldehyds. (Formel VIII.)

1,0 gr Tetrachlor-anthrachinon-aldehyd wurde in ca. 20 cm³ Eisessig heiss gelöst. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit ca. 1 gr Phenylhydrazin versetzt, wobei sich sogleich ein roter dicker Nieder-

schlag abschied. Das entstandene Phenylhydrazon wurde auf dem Wasserbade etwa 10 Minuten erwärmt, noch warm abgesaugt, mit viel Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1,2 gr = 96%. Unter dem Mikroskop betrachtet zeigte es violettrote Nädelchen. Schmelzpunkt über 300°. Zur Analyse wurde das Phenylhydrazon aus Pyridin umkrystallisiert.

0,1238 gr Subst. gaben 6,60 cm³ N_2 (14°, 743 mm)
0,1420 gr Subst. gaben 0,1745 AgCl
$C_{21}H_{10}O_2N_2Cl_4$ Ber. N 6,04 Cl 30,57%
Gef. „ 6,10 „ 30,40%

In den niedersiedenden organischen Lösungsmitteln ist das Phenylhydrazon gänzlich unlöslich.

Semicarbazon des 5,6,7,8-Tetrachlor-anthrachinon-2-aldehyd.
(Formel IX.)

1,0 gr des gereinigten Tetrachlor-anthrachinon-aldehyds wurde in 20 cm³ Eisessig heiss gelöst. Dazu wurde eine heisse Lösung von 1,0 gr Semicarbazid-chlorhydrat und 1,5 gr wasserfreiem Natriumacetat in 12 cm³ 50-proz. Essigsäure zugesetzt. Sogleich fiel ein gelber krystallinischer Niederschlag aus, der noch warm abfiltriert, mit Wasser aufgekocht, nochmals filtriert und getrocknet wurde. Ausbeute 1,05 gr = 91% der Theorie.

Zur Analyse wurde er aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert.

0,1760 gr Subst. gaben 15,0 cm³ N_2 (12°, 740 mm)
$C_{16}H_7O_3N_3Cl_4$ Ber. N 9,74 Gef. N 9,80%

Das Semicarbazon ist in Eisessig sehr schwer löslich. Es schmilzt über 300°, und bildet gelborange Krystalle.

Oxim des 5,6,7,8-Tetrachlor-anthrachinon-2-aldehyds.
(Formel X.)

1,0 gr Tetrachlor-anthrachinon-aldehyd wurden in 20 cm³ Eisessig heiss gelöst. Dazu wurde eine heisse Lösung von 1,0 gr Hydroxylamin-chlorhydrat und 1,5 gr wasserfreiem Natriumacetat gegeben. Es schieden sich allmählich feine, grüngelbe Nädelchen ab, die abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen wurden. Ausbeute 0,7 gr = 67% der Theorie.

0,2208 gr Subst. gaben 7,05 cm³ N_2 (12°, 738 mm)
$C_{15}H_5O_3NCl_4$ Ber. N 3,59 Gef. N 3,66%

Zur Analyse wurde das Oxim aus Eisessig umkrystallisiert. Es schmilzt bei 234—235° und stellt ein gelbes, krystallines Pulver dar.

Diacetat des 5,6,7,8-Tetrachlor-anthrachinon-2-aldehyds.
(Formel XI.)

2,0 gr Tetrachlor-anthrachinon-aldehyd wurden in 40 cm³ Essigsäure-anhydrid während 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei nach und nach vollständige Lösung eintrat. In eine Schale aus-

gegossen, krystallisierte nach einigen Stunden das Diacetat in schönen, goldgelben Kryställchen aus. Nach dem Abfiltrieren wurde das Produkt zur Entfernung des ziemlich fest anhaftenden Essigsäure-anhydrids mit verdünnter Salzsäure aufgekocht, mit Alkohol und Äther nachgewaschen und getrocknet. Ausbeute 2,2 gr = 86%. Zur Analyse dreimal aus Eisessig umkrystallisiert; Schmelzpunkt 172°.

0,1458 gr Subst. gaben 0,1762 gr AgCl

$C_{19}H_{10}O_6Cl_4$ Ber. Cl 29,80 Gef. Cl 29,90%

Gegen Phenylhydrazin ist das Diacetat in Eisessiglösung in der Kälte beständig, in der Wärme hingegen wird das Essigsäure-anhydrid abgespalten, und sofort scheidet sich der charakteristische Niederschlag des roten Phenylhydrazons ab. Das Diacetat in konz. Schwefelsäure kalt gelöst, dann mit Eis vorsichtig, ohne allzu grosse Wärmeentwicklung wieder ausgefällt, zeigte deutlich am Schmelzpunkt (182°) und an seinem Verhalten gegen Phenylhydrazin, dass die Essigsäure-anhydridkomponente abgespalten worden war.

1-Nitro-2-methyl-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon. (Formel XII.)

10 gr Methyl-tetrachlor-anthrachinon wurden bei Zimmertemperatur in 300 cm³ reiner konz. Schwefelsäure gelöst. Die tiefdunkelrote Lösung hellte sich beim Zusatz von 10 gr geschmolzenem Natriumnitrat auf, das während einer Stunde spatelweise zugegeben wurde. Am Schlusse der Reaktion hatte sich ein hellgelber Niederschlag abgeschieden. Die konzentriert schwefelsaure Lösung wurde mit Eis bis auf 1 Liter Wasser verdünnt, wobei das Reaktionsprodukt in hellgelben Flocken erhalten wurde. Abfiltriert, und mit ca. 50 cm³ Eisessig aufgekocht, (zur Entfernung des in Eisessig leichtlöslichen Methyl-tetrachlor-anthrachinons), zeigte die Nitroverbindung den Schmelzpunkt 259°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus sehr viel Eisessig war die Substanz rein. Smp. 262°, wie ihn das Höchster Patent angibt. Ausbeute 7,5 gr = 67% der Theorie.

1-Nitro-2-dibrommethyl-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon. (Formel XIII.)

10 gr Nitro-methyl-tetrachlor-anthrachinon wurden in derselben Apparatur wie bei der Bromierung des Methyl-tetrachlor-anthrachinons in 75 cm³ Nitrobenzol bei 150—160° gelöst. Während 9 Stunden wurde eine Lösung von 5,0 cm³ Brom in 10 cm³ Nitrobenzol zutropfen gelassen, bei einer Ölbadtemperatur von 160°. Es trat bald eine kräftige Bromwasserstoffentwicklung auf, die während der ganzen Bromierung andauerte. Nach beendeter Reaktion wurde die erkaltete Lösung in eine Schale ausgegossen, dabei krystallisierten bis zum andern Morgen 2 gr Bromierungsprodukt aus. Ein karmoisinroter, anhaftender Nebenkörper konnte mit Äther ziemlich leicht weggewaschen werden. Zur Untersuchung war aber zu wenig von dem roten Produkt vorhanden.

Die erhaltenen mit Äther gewaschenen 2 gr wurden zweimal aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert. Schmelzpunkt 246—248°.

0,1704 gr Subst. gaben 0,3154 gr Halogensilber
$C_{15}H_3O_4NCl_4Br_2$ Ber. 0,3218 gr Halogensilber

Die Nitrobenzolmutterlauge von der Bromierung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sich noch 7,5 gr Bromierungsprodukt ausschied.

Das Nitro-dibrommethyl-tetrachlor-anthrachinon ist ein gelbes, krystallinisches Pulver, schwerlöslich in Benzol, Toluol, weniger schwer in Eisessig, Essigester, leicht löslich in Essigsäure-anhydrid und Nitrobenzol, das sich jedoch zum Umkrystallisieren nicht eignet.

Phenylhydrazon des 1-Nitro-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon-2-aldehyd. (Formel XIV.)

2 gr Nitro-dibrommethyl-tetrachlor-anthrachinon wurden in 150 cm³ Essigester heiss gelöst, und dann einige cm³ Eisessig beigefügt. Die zum Sieden erhitzte Lösung färbte sich beim Zusatz von 2 cm³ Phenylhydrazin dunkelrot, und nach 10 Minuten Kochen hatte sich ein feinnadeliger Niederschlag ausgeschieden. Unter dem Mikroskop konnten deutlich die violettroten Nadeln des Phenylhydrazons von den hellen Krystallen des mitausgefallenen, bromwasserstoffsauren Phenylhydrazins unterschieden werden. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert, mehrere Mal mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt über 300°. Ausbeute 1,2 gr.

0,1422 gr Subst. gaben 9,95 cm³ N_2 (9°, 734 mm)
0,1317 gr Subst. gaben 0,1506 gr AgCl
$C_{21}H_9O_4Cl_4N_3$ Ber. N 8,25 Cl 27,86%
Gef. „ 8,09 „ 28,14%

Das Phenylhydrazon ist schwerlöslich in heissem Alkohol, Eisessig, Essigester, Benzol, Toluol, leicht löslich in Pyridin.

1-Nitro-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon-2-aldehyd. (Formel XV.)

5 gr Nitro-dibrommethyl-tetrachlor-anthrachinon wurden in 50 cm³ Eisessig am Rückflusskühler gekocht, bis ungefähr die Hälfte davon gelöst war. Daraufhin wurde 5 gr getrocknetes Silberacetat zugegeben, wobei sich nach und nach Silberbromid bildete. Nach einer Stunde wurde heiss abfiltriert, und dabei schieden sich aus der orange gefärbten Lösung schöne gelbe Nädelchen ab, die als Diacetat des Nitroaldehydes angesehen wurden. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig trübte sich die vollständig klare Lösung plötzlich, und beim Abkühlen schied sich der o-Nitroaldehyd in blassgelben Kryställchen ab. Die Essigsäure-anhydrid-Komponente war also in heissem Eisessig abgespalten worden. Zur Analyse nochmals aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzpunkt 265—268°.

0,1176 gr Subst. gaben 0,1612 gr AgCl
$C_{15}H_2O_5NCl_4$ Ber. Cl 33,89 Gef. Cl 33,91%

Mit Phenylhydrazin in Eisessig scheiden sich nach einiger Zeit die typischen violettroten Nadeln des vorhin beschriebenen Phenylhydrazons aus.

Diacetat des 1-Nitro-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon-2-aldehyd. (Formel XVI.)

2 gr Nitro-tetrachlor-anthrachinon-aldehyd wurden in 10 cm³ Essigsäure-anhydrid während ½ Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abfiltrieren krystallisierte das Diacetat in schönen gelben Nädelchen. Zur Analyse wurde es aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 250° unter Sintern und Schwärzung.

0,1740 gr Subst. gaben 3,90 cm³ N_2 (10°, 737 mm)
0,1314 gr Subst. gaben 0,1454 gr AgCl

$C_{19}H_9O_8Cl_4N$	Ber. N 2,68	Cl 27,22%
	Gef. „ 2,59	„ 27,43%

Die Essigsäure-anhydrid-Mutterlauge wurde mit wenig Wasser versetzt, dabei fiel der hellgelbe flockige Niederschlag des o-Nitro-aldehydes aus.

1-Nitro-2-dibrommethyl-anthrachinon. (Formel XVIII.)

10 gr Nitro-methyl-anthrachinon[1]) wurden in derselben Apparatur, wie bei der Bromierung des Methyl-tetrachlor-anthrachinons beschrieben worden ist, mit 75 cm³ Nitrobenzol auf 160° erwärmt, wobei sich alles mit orange-brauner Farbe löste. Innerhalb 7—8 Stunden wurde eine Lösung von 5,66 cm³ Brom (= 1½-fache theoretische Menge) in 10 cm³ Nitrobenzol zutropfen gelassen. Im ganzen wurde während 9 Stunden bei einer Temperatur von 160—165° bromiert.

Am andern Tag war die Nitrobenzollösung vollständig mit Krystallen durchsetzt, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Erhalten 7,0 gr vom Smp. 242°, die ohne weiteres analysenrein waren. Der Rest der Nitrobenzol-mutterlauge wurde durch Eindampfen auf dem Wasserbade gewonnen. Totalausbeute 10,5 gr.

0,1796 gr Subst. gaben 5,35 cm³ N_2 (12°, 738 mm)
0,1621 gr Subst. gaben 0,1428 gr AgBr

$C_{15}H_7O_4NBr_2$	Ber. N 3,29	Br 37,65%
	Gef. „ 3,42	„ 37,48%

Die Zugabe von 1 gr Phosphorpentabromid bei den gleichen Versuchsbedingungen hatte keinerlei Einfluss auf die Bromierung.

Das Nitro-dibrommethyl-anthrachinon stellt ein hellgelbes, krystallines Pulver dar. In Eisessig gelöst, gibt es mit Phenylhydrazin nach kurzem Aufkochen das Phenylhydrazon des 1-Nitro-anthrachinon-2-aldehyds in den bekannten, typischen, violettroten Nadeln.

Phenylhydrazon des 1-Nitro-anthrachinon-2-aldehyd. (Formel XIX.)

2 gr Nitro-dibrommethyl-anthrachinon wurden in ca. 50 cm³ Eisessig heiss gelöst. Die hellgelbe Lösung färbte sich beim Zusatz

[1]) *Eder, Widmer* und *Bütler*, Helv. **7**, 347 (1924).

von 1 cm³ Phenylhydrazin und nach 10 Minuten Sieden dunkelrot. Beim Abkühlen schieden sich violettrote Nadeln des Phenylhydrazons, vermischt mit den farblosen Krystallen des bromwasserstoffsauren Phenylhydrazins aus. Am andern Morgen abgesaugt, mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen, wurde das Produkt aus Pyridin umkrystallisiert. Schmelzpunkt über 300°.

0,1714 gr Subst. gaben 17,90 cm³ N_2 (13°, 740 mm).
$C_{21}H_{13}O_4N_3$ Ber. N 11,33 Gef. N 11,35%

„Verseifung" des 1-Nitro-2-dibrommethyl-anthrachinons mit konz. Schwefelsäure.

5 gr Nitro-dibrommethyl-anthrachinon wurden in 150 cm³ reine, konz. Schwefelsäure eingetragen, und während 12 Stunden im Paraffinbad auf einer Temperatur von 120—130° gehalten. Unter starkem Rühren begann bald eine kräftige Bromwasserstoffentwicklung, und das gelbe Dibromid löste sich allmählich mit orangeroter Farbe.

Nach dem Erkalten wurde vorsichtig mit Eis versetzt, dabei schied sich um jedes Eisstück eine zuerst hellgelbe Fällung aus, die aber nach 4—5 Sekunden in eine violettrote umschlug. Bei Rühren jedoch verschwand dieser rote Niederschlag wieder. Erst als 100 gr Eis zugegeben waren, war der Punkt erreicht, wo die rote Färbung bestehen blieb. Ein kleiner Versuch zeigte, dass mit konz. Schwefelsäure die hellgelbe Farbe wieder auftritt. — Zum Abfiltrieren wurde die schwefelsaure Lösung auf das dreifache Volum verdünnt, der rote Niederschlag abgesaugt, mehrmals mit Wasser nachgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet.

Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bildete das Produkt schöne, violettrote Nadelchen. Mit Phenylhydrazin in Eisessig entstand kein Phenylhydrazon, es lag also kein Aldehyd vor. Hingegen zeigte sich, dass das neue Produkt in verdünntem Alkali schon in der Kälte glatt löslich war, und zwar ebenfalls mit violettroter Farbe. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure schied sich der Körper wieder in roten Flocken ab. — Diese Beobachtung wurde zur Reinigung benutzt, da es sich mittels einer Halogenbestimmung gezeigt hatte, dass der Körper noch Brom enthielt.

2 gr unreines, rotes Produkt wurden in 20 cm³ Wasser, dem 1 gr Soda beigefügt war, in der Kälte gelöst, was ausserordentlich leicht gelang. Nach dem Abfiltrieren wurde mit Essigsäure angesäuert, und dann wurden die roten, ausgeschiedenen und abgesaugten Flocken noch feucht aus Eisessig umkrystallisiert. Das so gewonnene Produkt war vollkommen halogenfrei, was an der Flammenfärbung wie auch an einer Halogenbestimmung gezeigt wurde. Smp. 225—230°.

5,134 mgr Subst. gaben 12,033 mgr CO_2 und 1,682 mgr H_2O
0,1656 gr Subst. gaben 7,50 cm³ N_2 (14°, 740 mm)
$C_{15}H_7O_5N$ Ber. C 64,05 H 2,49 N 4,98%
Gef. „ 63,93 „ 3,66 „ 5,16%

Die Verbindung ist noch weiter zu untersuchen; es handelt sich vielleicht um eine 1-Nitroso-2-carbonsäure.

Essigsäure-anhydrid-Additionsprodukt.

2 gr der genannten Verbindung wurden in 20 cm³ Essigsäure-anhydrid am Rückflusskühler drei Stunden zum Sieden erhitzt. Die anfänglich rote Lösung hellte sich allmählich auf bis zu oranger Farbe. Beim Erkalten schied sich ein krystallinischer gelber Niederschlag ab, welcher zur Analyse zweimal aus einem Gemisch von Eisessig und Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert wurde. Einen eigentlichen Schmelzpunkt besitzt der neue Körper nicht; bei etwa 200° verwandelt er sich unter Abgabe saurer Dämpfe (Essigsäure oder Essigsäure-anhydrid) in die roten Krystalle zurück.

In kaltem verdünntem Alkali ist das gelbe Essigsäure-anhydrid-Additionsprodukt mit hellgelber Farbe löslich und durch Säuren wieder ausfüllbar. Beim Erwärmen der alkalischen Lösung färbt sich diese allmählich rot bis tief violettrot, worauf durch Salzsäure die roten Flocken der oben genannten Verbindung (Nitroso-carbonsäure?) ausgefällt wurden.

4,516 mgr Subst. gaben 9,841 mgr CO_2 und 1,435 mgr H_2O

$C_{19}H_{13}O_8N$ Ber. C 59,53 H 3,39%

Gef. „ 59,45 „ 3,55%

1-Nitro-anthrachinon-2-aldehyd. (Formel XX.)

2 gr reines Nitro-dibrommethyl-anthrachinon wurden in 30 cm³ Eisessig heiss gelöst. Dazu wurden 2 gr frisch aus Silbernitrat und Natriumacetat dargestelltes Silberacetat zugegeben. Nach einer Stunde Sieden am Rückflusskühler hatten sich aus der anfänglich orangeroten Lösung 1,7 gr Silberbromid ausgeschieden (ber. 1,76 gr). Heiss abfiltriert, krystallisierte aus der Lösung ein gelblicher Körper, der sich, wie die Halogenbestimmung und die Flammenfärbung zeigte, als völlig halogenfrei erwies. Smp. 228—230°.

5,062 mgr Subst. gaben 11,960 mgr CO_2 und 1,084 mgr H_2O

4,102 mgr Subst. gaben 9,661 mgr CO_2 und 1,000 mgr H_2O

0,1820 gr Subst. gaben 8,10 cm² N_2 (14°, 736 mm)

$C_{15}H_7O_5N$ Ber. C 64,05 H 2,49 N 4,98%

Gef. „ 64,45; 64,25 „ 2,39; 2,66 „ 5,04%

Der 1-Nitro-anthrachinon-2-aldehyd gab mit Phenylhydrazin, in Eisessig gelöst, sofort in der Kälte schon eine tiefrote Färbung, und über Nacht schieden sich die typischen, roten Nadeln des schon beschriebenen Phenylhydrazons aus.

Diacetat des 1-Nitro-anthrachinon-2-aldehyd. (Formel XXI.)

2 gr Nitro-anthrachinon-aldehyd wurden in 15 cm³ Essigsäure-anhydrid während zwei Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Aus der heiss filtrierten, dunkelbraunen Lösung schied sich das entstandene Diacetat in gelben Krystallen ab. Zur Analyse aus Eisessig unter Zusatz von Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert. Smp. 205°.

0,1345 gr Subst. gaben 4,60 cm³ N_2 (15°, 735 mm)

$C_{19}H_{13}O_8N$ Ber. N 3,65 Gef. N 3,85%

Curriculum vitae.

Am 8. Januar 1900 wurde ich, *Edwin Brunner*, in Liestal geboren, als Sohn des Edwin Brunner, Schulinspektor des Kantons Baselland, und seiner Gattin Elise geb. Weiss. Nach Übersiedelung meiner Eltern nach unserm jetzigen Heimatorte Basel — mein Vater wurde Lehrer an der oberen Töchterschule — besuchte ich hier die Primarschule, das untere Gymnasium und die obere Realschule. An letztgenannter Anstalt erhielt ich im Herbst 1918 das Maturitätszeugnis.

Seit dem Wintersemester 1918/19 bin ich an der Universität Basel immatrikuliert, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Im März 1921 bestand ich das erste Vorexamen in anorganischer und physikalischer Chemie, im Dezember 1922 das zweite Vorexamen in anorganischer Chemie.

Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli begann ich im Januar 1923 die vorliegende Arbeit, die ich im Oktober 1924 zu Ende führen konnte. Meinem hochverehrten Lehrer, Herr Prof. Dr. P. Ruggli, möchte ich auch an dieser Stelle für das mir stets bewiesene Wohlwollen und die vielen Ratschläge, die er mir während der ganzen Arbeit gegeben hat, meinen besten Dank aussprechen.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, F. Fichter, A. Hagenbach, H. Preiswerk, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe, C. Schmidt, H. Veillon und H. Zickendraht.

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen gedankt.